



✉ EPA / EPO / OEB
D - 80298 München
☎ 089/2399 - 0
Tx 523 656 epmu d
Fax 089/2399 - 4465

Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

EPA / EPO / OEB . D - 80298 München

Dr. Eugen Popp
Meissner, Bolte und Partner
Patentanwälte
Postfach 860624
D-81633 München

Nr. der Anmeldung / Application No. / Demande de brevet n°

Tag des Eingangs / Date of Receipt / Date de réception

Zeichen des Anmelders / Vertreters - Applicant / Representative
Ref. No - Référence du demandeur ou du mandataire

M/HUA-026-PC PO/se

Anmelder / Applicant / Demandeur: Stowe Woodward F&E GmbH, Fraunhofer Datum / Date 08.03.2004

Empfangsbescheinigung / Receipt for documents / Récépissé de documents

Das Europäische Patentamt bescheinigt hiermit den Empfang folgender Dokumente :
The European Patent Office hereby acknowledges the receipt of the following :
L'Office européen des brevets accuse réception des documents indiqués ci-dessous :

A. Internationale Anmeldung / International application / Demande internationale

Stückzahl / No. of
copies / Nombre
d'exemplaires

☐

Kopie der allgemeinen Vollmacht
Copy of general power of attorney
Copie du pouvoir général

☒ Antrag / Request / Requête

1

☒ Beschreibung (ohne Sequenzprotokollteil)
Description (excluding sequence listing part)
Description (sauf partie réservée au listage
des séquences)

3

☐

Prioritätsbeleg(e)
Priority document(s)
Document(s) de priorité

☒ Patentansprüche / Claim(s) / Revendication(s)

3

☐

Gesonderte Angaben zu hinterlegten
Mikroorganismen oder anderem biologischen
Material
Separate indications concerning deposited micro-
organism or other biological material
Indications séparées concernant des micro-
organismes ou autre matériel biologique déposés

☒ Zusammenfassung / Abstract / Abrégé

3

☐ Zeichnung(en) / Drawing(s) / Dessin(s)

—

☐ Sequenzprotokollteil der Beschreibung
Sequence listing part of description
Partie de la description réservée au listage
des séquences

—

☐

Protokoll der Nucleotid- und/oder
Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form
Nucleotide and/or amino acid sequence listing in
computer readable form
Listage des séquences de nucléotides ou
d'acides aminés sous forme déchiffable par
ordinateur

☐ Beigefügte Unterlagen / Accompanying
items / Éléments joints

—

B. Beigefügte Dokumente / Accompanying documents / Documents joints

☒

Abbuchungsauftrag
Debit order
Ordre de débit
Währung/Currency/Monnaie
Betrag/Amount/Montant
EURO 2552,00

☒ Blatt für Gebührenberechnung
Fee calculation sheet
Feuille de calcul des taxes

☐

Scheck
Cheque
Chèque
Ausfüllung freigestellt/
optional/facultatif

☐ Gesonderte unterzeichnete Vollmacht
Separate signed power of attorney
Pouvoir distinct signé

☐

Sonstige Unterlagen (einzeln auflisten)
Other documents (specify)
Autres documents (préciser)

Die genannten Unterlagen sind am oben genannten Tag eingegangen. Die in der Kontrollliste (Feld VIII) des PCT-Antragsformulars RO/101 angegebenen Blattzahlen wurden bei Eingang nicht geprüft. Die Anmeldung hat die ebenfalls oben angeführte Anmeldenummer erhalten / The said items were received on the date indicated above. No check was made on receipt that the number of sheets indicated in the check list (box VIII) of the PCT Request Form RO/101 were correct. The application has been assigned the above-indicated application number / Les documents mentionnés ont été reçus à la date indiquée. L'exactitude du nombre de feuilles indiqué au bordereau (cadre VIII) du formulaire de requête PCT RO/101 n'a pas été contrôlée lors du dépôt. Le numéro figurant ci-dessus a été attribué à la demande de brevet.

10/549654

08.03.2004
M/HUA-026-PC
MB/PO/LZ/fr

Zusammensetzung zur Herstellung eines Duroplasten mit thermochromen Eigenschaften

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Herstellung eines Duroplasten mit thermochromen Eigenschaften gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 sowie die Verwendung einer solchen Zusammensetzung gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 13.

5

Duroplaste werden für eine Vielzahl von Anwendungen benötigt. Oftmals betreffen diese Anwendungen Bereiche, in denen temperaturkritische Verfahren durchgeführt werden und/oder in denen eine aktive Temperaturkontrolle notwendig ist. Solche Temperaturkontrollen werden bislang auf herkömmliche Weise, d.h. mit einem Thermometer, mit Thermoelementen od. dgl. Temperaturmeßverfahren und der zugehörigen Elektronik, also in aller Regel auf indirekte Weise sehr aufwendig, durchgeführt. Des weiteren wird durch bisher übliche Temperaturmeßverfahren in aller Regel nur eine lokale Temperaturmessung vorgenommen, die als repräsentativ für einen größeren Bereich angenommen wird; eine exakte Temperaturbestimmung über einen großflächigen Bereich ist mit diesen herkömmlichen Verfahren jedoch nicht möglich oder sehr aufwendig. Insbesondere eine optische Kontrolle scheidet unter der Verwendung vorgenannter Verfahren praktisch völlig aus, da eine solche, selbst bei Heranziehung sehr vieler Temperaturmeßsensoren eine sehr großflächige Anzeigeeinrichtung mit sehr vielen unübersichtlichen Temperaturangaben erfordern würde. Insbesondere in kritischen Bereichen würde eine solche, zwangsläufig unübersichtliche Anzeigetafel unvermeidlich zu Problemen führen.

10

15

20

Es besteht deshalb ein dringendes Bedürfnis an einer einfachen Temperaturüberwachungsvorrichtung, die insbesondere für die Temperaturüberwachung großflächiger Bereiche geeignet ist. Für eine solche Anwendung wurden deshalb thermochrome Zusammensetzungen und Lamine entwickelt, die bei bestimmten Temperaturen ihre optischen Eigenschaften ändern. In aller Regel verändern sich bisher bekannte Zusammensetzungen hierbei im Verlauf einer Temperaturerhöhung oder -erniedrigung von einer undurchsichtigen in eine durchsichtige Erscheinungsform. Exakte Aussagen zu einer jeweiligen Temperatur lassen sich damit nicht oder nur sehr grob machen.

Hierzu beschreiben die US 4,617,350 und die US 4,861,835 Polymerzusammensetzungen für die Anwendung in optischen und optoelektronischen Geräten, die auf einem Acrylsäure- oder Metacrylsäureesterbasispolymer beruhen, das mit einem Copolymer von Vinylidenfluorid und Hexafluoraceton versetzt ist. Diese dort offenbarten Harzzusammensetzungen weisen keine Farbwechseleigenschaften auf, sondern zeigen nur einen Opak-Transparent-Übergang.

Demgegenüber beschreibt die EP 0 677 564 eine thermochrome, opak-transparente Zusammensetzung, die eine Dispersion in einem Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymer-Matrixharz enthält und durch Mischen eines reversibel thermochromen Materials mit einer sterisch gehinderten Aminverbindung erhalten wird. Die farbgebenden Komponenten werden dort zunächst zu kleinen Teilchen verarbeitet und anschließend in der Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymermatrix in Form einer Dispersion verteilt. Auf diese Weise wird vermieden, daß reaktive Harzausgangskomponenten in erheblichem Umfang mit farbgebenden Komponenten reagieren, was bis dato immer zu einem erheblichen Verlust an Farbintensität und zu einem Verlust an Empfindlichkeit für einen Farbwechsel bei Temperaturänderungen geführt hat. Nachteilig bei dem dort offenbarten Verfahren ist jedoch die Tatsache, daß die kleinen Partikel zumindest oberflächlich von den reaktiven, das Harz bildenden Komponenten angegriffen werden, wobei in Abhängigkeit der Aushärt-Geschwindigkeit des Harzes ebenfalls oben genannte Nachteile auftreten. Darüber hinaus ist das dortige Verfahren nur für relativ wenige Farbstoffe anwendbar, da sich diese zu Feststoffen verarbeiten lassen müssen. Darüber hinaus dürfen die dortigen Farbstoffe nur eine geringe Reaktivität gegenüber den Harzausgangskomponenten aufweisen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Zusammensetzung zur Herstellung eines Duroplasten mit thermochromen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen, mit der die oben genannten Nachteile vermieden werden, wobei die Variationsvielfalt der verwendbaren Farbstoff- und Harzsysteme gegenüber dem Stand der Technik erweitert ist.

Diese Aufgabe wird durch eine Zusammensetzung gemäß Patentanspruch 1 gelöst.

Insbesondere wird die Aufgabe durch eine Zusammensetzung zur Herstellung eines Duroplasten mit thermochromen Eigenschaften gelöst, die aus einer Mischung eines thermochromen Komposits und Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten besteht, wobei das thermochrome Komposit jeweils zumindest eine der folgenden Komponenten aufweist: Farbstoff, Entwickler, Schmelzmittel, grenzflächenaktiver Stoff und Polymer.

Ein wesentlicher Punkt der Erfindung liegt in der Verwendung eines grenzflächenaktiven Stoffs in Kombination mit einem Farbstoff-Entwickler-System und einem Schmelzmittel. Die thermochrome Komponente besteht hierbei in der Farbstoff-Entwickler-Kombination, einschließlich eines geeigneten Schmelzmittels, wobei die Komponenten jeweils spezifisch für einen bestimmten Farbwechsel bei einer bestimmten Temperatur kombiniert sind. Der grenzflächenaktive Stoff und/oder der grenzflächenaktive Stoff in Kombination mit dem Schmelzmittel ermöglichen in vorteilhafter Weise die Verwendung sehr zahlreicher Farbstoff-Entwickler-Systeme, da durch den grenzflächenaktiven Stoff oder einer Kombination des grenzflächenaktiven Stoffs mit dem Schmelzmittel eine Abschirmung der funktionellen Gruppen der Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten gegenüber dem Farbstoff-Entwickler-System erfolgt. Die grenzflächenaktiven Komponenten und Schmelzmittel können auch auf einer hochmolekularen Struktur basieren. Somit ist es möglich, nahezu beliebige Farbstoff-Entwickler-Systeme zu verwenden, wobei auch die Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten keiner Limitierung unterliegen. Je nach verwendetem System ist es lediglich notwendig, insbesondere den grenzflächenaktiven Stoff und je nach Farbstoffsystem auch das Schmelzmittel den jeweiligen Erfordernissen anzupassen.

Erfindungsgemäß ist das thermochrome Komposit in der Mischung gegenüber den Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten im wesentlichen inertisiert.

5 Eine solche Inertisierung kann je nach Farbintensität des jeweiligen Farbstoffs durch eine Mikroverkapselung unter Inkaufnahme der damit einhergehenden Nachteile, wie beispielsweise einer Opakisierung der Kapsel stattfinden. Erfindungsgemäß ist es jedoch bevorzugt, daß die Inertisierung des thermochromen Komposits dadurch erhalten wird, daß das Komposit bzw. insbesondere der Farbstoff von einem Schutzschild umge-
10 ben ist, der aus einem grenzflächenaktiven Stoff und/oder einem Polymer und/oder einem Gemisch aus grenzflächenaktivem Stoff und Polymer besteht. Der Schutzschild ist vorzugsweise in Form einer Micelle aufgebaut. An dieser Stelle sei betont, daß das Polymer und der grenzflächenaktive Stoff, insbesondere Tensid, nicht zwingend als Gemisch im physikalischen Sinne vorliegen müssen, sondern auch chemisch miteinander
15 verbunden sein können.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der grenzflächenaktive Stoff im Gesamtsystem in einer Konzentration vor, die in einem polaren Lösungsmittel vorteilhafter Weise die kritische Micellkonzentration CMC erreicht hat oder
20 überschreitet. Als Referenzlösungsmittel wird bevorzugt Wasser verwendet, jedoch bestehen in dieser Beziehung keinerlei Einschränkungen, wobei das verwendete Lösungsmittelsystem jederzeit beliebig auf die Komponenten des thermochromen Komposits sowie auf die Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten angepaßt werden kann. Selbiges gilt für den zu verwendenden pH-Wert sowie die
25 Reaktionstemperatur, die dem jeweiligen Stoffsystem angepaßt jeweils so gewählt werden, daß eine Micellbildung stattfinden kann. Innerhalb der Micellen werden erfindungsgemäß in vorteilhafter Weise zumindest das Farbstoff-Entwickler-System gegenüber den reaktiven Gruppen der Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten abgeschirmt, so daß eine Zerstörung bzw. Denaturierung der
30 farbgebenden Substanzen vermieden wird.

Das Schmelzmittel dient einerseits einer besseren Durchmischbarkeit des thermochromen Komposits mit den Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten als

auch seinerseits einer Abschirmung des Farbstoff-Entwickler-Systems gegenüber den harzbildenden Komponenten. Des weiteren initiiert es temperaturgesteuert die Änderung des Aggregatzustandes des Komplexes. Die Struktur des Schmelzmittels gewährleistet eine ausgewogene Hydrophobie-Hydrophilie-Ballance. Hierzu sind die funktionellen Gruppen in enger Nachbarbarschaft mit einem endständigen hydrophoben Strukturteil angeordnet. Als polymere Komponenten werden hier im weitgefassten Sinn auch Vorkondensate oder Monomere einbezogen. Alle Ausgangskomponente zur Erzeugung der Duroplaste können mehr als eine aktive funktionelle Gruppe besitzen. Erfindungsgemäß sind die Komponenten der Zusammensetzung aus einer oder mehrerer der gemäß nachfolgender Tabelle 1 genannten Substanzen ausgewählt:

Tabelle 1

Farbstoff	Phtalide, Fluorone, Spiropyrane
Entwickler	Phenole, organische Säuren und deren Derivate
Schmelzmittel	Paraffine, gesättigte und ungesättigte Alkohole, Säuren, Ester, Amide, Amine
grenzflächenaktiver Stoff	Ionische und nichtionische Tenside, Dioctylsulfosuccinat, C-12 Sulfobetain, C-16 Aminoxid, Na-Dodecylsulfat, Cetyltrimethylammoniumbromid
Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten	Polyester, Formaldehydharze, Epoxidharze, Polyurethane, Hydroxycarbonsäuren, Dialkohole, Diepoxide, Diisocyanate, Diamine, Vinylmonomere, Dienaddukte der Maleinsäure, Phthalsäurederivate
Polymer	PVA, Polyacrylsäure, Polyether, Polyester, Styren, Polyacrylamid, Polyethylen, Polypropylen, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Melamine

Die erfindungsgemäß bevorzugten Konzentrationen der Komponenten der Zusammensetzung sind nachfolgender Tabelle 2 zu entnehmen:

Tabelle 2

Komponente	Gew.-%	bevorzugt Gew.-%	besonders bevorzugt Gew.-%
Farbstoff	0,005-0,8	0,01-0,5	0,1-0,25
Entwickler	0,005-1,6	0,01-1,0	0,1-0,5
Schmelzmittel	0,5-6,5	0,1-6,0	1,0-3,0
grenzflächenaktiver Stoff	0,008-2,3	0,01-2,0	0,2-0,6
Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten	87,5-99,9	90,0-99,5	95,0-98,5
Polymer	0,05-7,3	0,11-6,1	0,5-3,0

5

In vorteilhafter Weise ermöglicht das erfindungsgemäße thermochrome Komposit die Herstellung eines Duroplasten, der in Abhängigkeit der Temperatur zumindest einen klar definierten Farbwechsel zeigt. Der Farbwechsel entspricht hierbei einem definierten Farbübergang von einer ersten Farbe in eine zweite Farbe, wobei ein Farbübergang in Form von Mischfarben der ersten und der zweiten Farbe nicht oder allenfalls sehr untergeordnet stattfindet. Somit ist beispielsweise ein Farbumschlag von Blau als erster Farbe nach Rot als zweiter Farbe ohne violette Zwischentöne möglich. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann dementsprechend in vorteilhafter Weise zur Erzeugung von Duroplasten verwendet werden, die bei einer bestimmten Sprungtemperatur einen klar definierten Farbwechsel zeigen und somit beispielsweise als Indikatoren für kritische Temperaturen verwendet werden können, ohne daß eine Interpretation eines Farbübergangs, die oft subjektiven Einflüssen unterliegt, vorgenommen werden muß.

15

20

Erfindungsgemäß kann das thermochrome Komposit mehrere Farbstoff-Entwickler-Systeme enthalten, die jeweils für wenigstens einen klar definierten Farbwechsel stehen, so daß ein großer Temperaturbereich mit mehreren Sprungtemperaturen abgedeckt werden kann.

Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, daß bevorzugte Farbstoff-Entwickler-Systeme neben zumindest einem klar definiertem Farbwechsel zumindest einen weiteren optisch darstellbaren Übergang ins Transparente vollziehen können. Auf diese Weise ist, je nach Farbstoff-Entwickler-System, gewährleistet, daß in Abhängigkeit der jeweiligen Temperatur für den Betrachter jeweils nur ein Farbstoff-Entwickler-System optisch aktiv in Erscheinung tritt, so daß Mischfarben durch eine Interferenz verschiedener Farbstoff-Entwickler-Systeme vermieden werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ermöglicht die Verwendung des thermochromen Komposits in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weiterhin die Herstellung eines Duroplasten, bei dem in Abhängigkeit der Temperatur ein, insbesondere reversibler, scharfer Farbwechsel innerhalb eines klar definierten Temperaturintervalls stattfindet. Erfindungsgemäß liegt das Temperaturintervall, d.h. der Temperaturbereich, innerhalb dessen der Farbwechsel vollendet ist, in einem Bereich von 15 K, bevorzugt innerhalb eines Temperaturintervalls von 8 K und besonders bevorzugt innerhalb eines Temperaturintervalls von 2 K.

In vorteilhafter Weise ist es somit möglich, spezifisch auf eine notwendige Empfindlichkeit hinsichtlich einer Temperaturüberwachung einzugehen, wobei bei thermisch unproblematischen Systemen beispielsweise ein hohes Farbwechseltemperaturintervall von 15 K oder höher gewählt werden kann, während thermisch empfindliche Systeme mit einem kleinen Farbwechseltemperaturintervall von 2 K oder gegebenenfalls auch kleiner ausgestattet werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ermöglicht das thermochrome Komposit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung die Herstellung eines Duroplasten, der mehrere Farbwechselschaltunkte aufweist. Dies kann zum einen dadurch realisiert sein, daß ein Farbstoff-Entwickler-System mehrere Farbwechsel vollziehen kann.

Gemäß einer Alternative werden Mehrfach-Farbwechsel-Schaltunkte dadurch erreicht, daß das thermochrome Komposit mehrere Farbstoff-Entwickler-Systeme aufweist, die jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen aktiv sind. Es kann ebenso möglich sein, daß zwei oder mehr Farbstoffe jeweils mit einem oder auch mehr Entwickler(n) bei

unterschiedlichen Temperaturen eine Aktivität hinsichtlich der Ausbildung unterschiedlicher Farben zeigen.

5 In vorteilhafter Weise ist mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ein im wesentlichen isotroper Duroplast erzeugbar, der in alle Raumesrichtungen dieselben Farbeigenschaften aufweist. Somit ist bei der Verarbeitung des Duroplasten die Orientierung des Duroplasten unerheblich, wodurch eine Verarbeitung des Duroplasten zu einem Produkt wie beispielsweise einem Formteil erheblich vereinfacht ist.

10 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verläuft zumindest ein Farbwechsel irreversibel. In vorteilhafter Weise ist es erfindungsgemäß möglich, einen solchen irreversiblen Farbwechsel beispielsweise zur Qualitätssicherung oder für eine sonstige, insbesondere kritische Temperaturkontrolle einzusetzen.

15 Wie bereits oben erwähnt, können gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung zumindest zwei der Komponenten des thermochromen Komposits funktionell innerhalb einer supramolekularen Molekülstruktur vorliegen. Hierfür eignen sich insbesondere das Schmelzmittel und der grenzflächenaktive Stoff, wobei auch eine chemische Verbindung von Farbstoff und/oder Entwickler und/oder Schmelzmittel und/oder
20 grenzflächenaktivem Stoff innerhalb einer Struktur, hier jedoch an unterschiedlichen Bindungspunkten von der Erfindung umfaßt ist.

Darüber hinaus wird die Aufgabe der Erfindung durch eine Verwendung einer vorge-
25 nannten Zusammensetzung zur Herstellung von Gehäusen, insbesondere von Lagern oder Pumpen, Schabern, Abdeckungen, insbesondere für Maschinen, Monitoring- und Anzeigevorrichtungen sowie für eine sichtbare Temperaturüberwachung, insbesondere in der Klebetechnik und der Qualitätssicherung gelöst.

Weitere Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

30 Nachfolgend wird die Erfindung anhand von einem Ausführungsbeispiel näher beschrieben.

Ausführungsbeispiel:

Zu 250 ml destilliertem Wasser werden 0.35 g Sulfobetain mit einer Kettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen und 0.25 g Polyacrylsäure gegeben. Das Gemisch wird auf 85°C erwärmt und mit 750 U/min gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 2.5 g des Farbstoff-Komplexes. Dieser besteht aus Bisphenol A, Kristallviolett-lakton und 1-Octadecanol im Gew.-Verhältnis von 2 : 1 : 15. Das Gemisch wird weitere 2.5 Std. bei 85°C gerührt. Eine stabile Emulsion bildet sich aus. Hierzu werden 30 g einer wässrigen 7.5 %igen Lösung von Methylolmelamin über einen Zeitraum von 5 min zugesetzt. Die Mischung wird nochmals für 3 Std. gerührt. Das gebildete thermochrome Komposit (TK) läßt sich in einfacher Weise filtrieren und trocknen. Das TK wird unter Rühren direkt in eine Harz-Härter-Mischung (Gew.-Verhältnis 10 : 4) dotiert, wobei sich 4.5 Gew.-% TK in der Mischung befinden. Der fertige Duroplast bzw. das fertige Duromer besitzt stabile thermochrome Eigenschaften. Es schaltet bei 60°C reversibel zwischen blau und farblos um.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß alle oben beschriebenen Details für sich alleine und in jeder Kombination als erfindungswesentlich beansprucht werden. Abänderungen hiervon sind dem Fachmann geläufig.